

4. W 2266-01

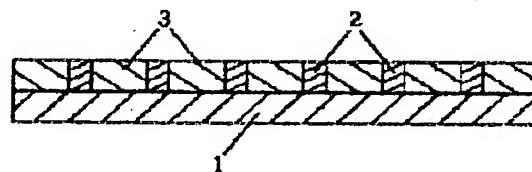
SUBSTRATE WITH CONDUCTIVE POLYMER PATTERN AND MANUFACTURE THEREOF**Publication number:** JP7249317**Publication date:** 1995-09-26**Inventor:** YOKOYAMA MASA AKI**Applicant:** SHINETSU CHEMICAL CO**Classification:**

- international: C08G77/60; C08G77/48; G02B5/20; G09F9/30;
H01B5/14; H01B13/00; H01L21/3205; H01L23/52;
H05K3/24; H05K1/09; H05K3/20; C08G77/00;
G02B5/20; G09F9/30; H01B5/14; H01B13/00;
H01L21/02; H01L23/52; H05K3/24; H05K1/09;
H05K3/20; (IPC1-7): H01B5/14; C08G77/60; H01B13/00

- european:

Application number: JP19940067980 19940311**Priority number(s):** JP19940067980 19940311[Report a data error here](#)**Abstract of JP7249317**

PURPOSE: To easily form a pattern of a conductive polymer by forming a pre scribed pattern of a conductive polymer on a substrate and forming an organopolysilane coating between the patterns. **CONSTITUTION:** An organopolysilane coating 3 is formed on a conductive substrate such as an ITO treated glass substrate, copper, aluminum foil, etc., and radiation such as ultraviolet rays is carried out through a pattern mask to decompose the radiated parts by oxidation. When electrolytic polymerization is carried out while the substrate 1 is set to work as a reaction electrode in a conductive polymer formable, electrolytically polymerizable solution containing a solvent which can dissolve the decomposed parts, dissolution of the decomposed parts in the electrolytically polymerizable solution and electrolytic polymerization are carried out simultaneously and thus following the dissolution of the decomposed parts, the conductive polymer 2 is deposited in the dissolving parts. As a result, a conductive polymer pattern is obtained wherein the pattern corresponds to a pattern mask through which radiation is done and radiated rays are transmitted.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2985652号

(45)発行日 平成11年(1999)12月6日

(24)登録日 平成11年(1999)10月1日

(51) Int.Cl.⁶ 認別記号

H 01 B	5/14
C 08 G	77/60
G 02 B	5/20
G 02 F	1/1335
G 09 F	9/30

F I	
H 01 B	5/14
C 08 G	77/60
G 02 B	5/20
G 02 F	1/1335
G 09 F	9/30

Z
101
505
C

請求項の数 4 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-67980
 (22)出願日 平成6年(1994)3月11日
 (65)公開番号 特開平7-249317
 (43)公開日 平成7年(1995)9月26日
 審査請求日 平成9年(1997)5月20日

(73)特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (72)発明者 横山 正明
 大阪府豊中市新千里東町2-5 A22-
 208
 (74)代理人 弁理士 小島 隆司
 審査官 小川 進

(56)参考文献 特開 平3-220790 (JP, A)
 特開 平4-310902 (JP, A)
 特開 平6-13379 (JP, A)
 特開 平6-258516 (JP, A)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性ポリマーのパターン基板及びその製造方法

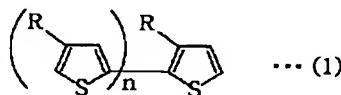
1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性基板上に導電性ポリマーの所用パターンが形成されていると共に、このパターン間の空隙部分を埋めて有機ポリシラン皮膜が形成されてなることを特徴とする導電性ポリマーのパターン基板。

【請求項2】導電性ポリマーが下記式(1)

【化1】



(式中、Rは水素原子又は炭素数1～12の一価炭化水素基を示し、n=0～3である。)で示される化合物を電解重合することにより得られるポリチオフェンである請求項1記載のパターン基板。

【請求項3】導電性基板上に有機ポリシラン皮膜を形

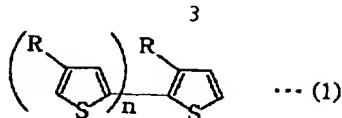
2

成した後、パターンマスクを通して放射線を上記ポリシラン皮膜に照射し、このポリシラン皮膜の放射線照射部分を分解すると共に、この分解部分を溶解可能な溶媒を含み、かつ電解重合により導電性ポリマーを形成可能なモノマー又はオリゴマーを溶解した電解重合液中に上記導電性基板を浸漬し、この基板を作用極として電解重合することにより、上記分解部分を電解重合液中に溶解させると共に、この溶解部分に導電性ポリマー皮膜を析出させることを特徴とする導電性ポリマーのパターン基板の製造方法。

【請求項4】上記モノマー又はオリゴマーが下記式(1)

【化2】

10



(式中、Rは水素原子又は炭素数1～12の一価炭化水素基を示し、n=0～3である。)で示される化合物である請求項3記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電材料、エレクトロクロミック材料等として用いられる導電性ポリマーのパターン基板及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、ポリシランの電子線、特に紫外線による分解性を利用したものとしてホトレジスト材料 (J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 21, 823 (1987)) があり、また乾式複写機等に使用される感光体の電荷輸送層へのポリシラン類の適用において、ポリシランの大気中での光酸化分解性を利用してパターンマスクによる画像形成の固定化を行なった多数枚印刷方式の提案 (特開平5-11513) や、光酸化分解部分が水溶性カチオン染料によって染色されることを利用 フィルターの作成方法の提案 (特開平5-188215) などがある。

【0003】一方、従来より、ポリチオフェン等とする各種導電性ポリマーが提案されており、これらポリチオフェン等の導電性ポリマーは導電材料、エレクトロクロミック材料等として有用であることが知られている。これらの導電性ポリマーは、非水系で電解重合することにより、皮膜形状を得ることができるが、ポリチオフェン等の導電性ポリマーは一般に微細加工が難しく、後加工によってパターン化することは困難であった。

【0004】このため、このような微細加工が難しいポリチオフェン等の導電性ポリマーであってもこれを容易にパターン化することができる方法の開発が望まれていた。

【0005】なお、従来、電解重合で導電性の膜を形成できるポリビロールにおいて、電極上に絶縁性のSiO₂パターンを作成し、その導電性部分にポリビロールを堆積させる方法によって導電部分を描画する方法が提案されている (Jpn. J. Appl. Phys., 24, L79, 1985) が、SiO₂パターンを形成するにあたり2～3工程が必要であり、作業が煩雑であった。従って、この点からもより簡易な導電性ポリマーのパターン化法が要望されていた。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、上記要望に応えるため鋭意検討を行った結果、ITO処理したガラス基板、銅、アルミニウム箔等の導電性基板上に有機ポリシラン皮膜を形成し、これにパターンマス

クを通して紫外線等の放射線を照射すると、この放射線照射部分が酸化分解し、そして最初のポリシランを溶解させず、この分解部分を溶解可能な溶媒を含む導電性ポリマー形成用電解重合液中で上記基板を作用極として電解重合すると、上記分解部分の電解重合液中への溶解と電解重合とが起り、上記分解部分が溶解すると共に、この溶解部分に導電性ポリマーが析出し、上記パターンマスクの放射線透過部分に対応したパターンを有する導電性ポリマーパターンが得られることを知見した。

【0007】即ち、本発明は、ポリシランの光酸化分解を利用したもので、有機ポリシランが電子線により酸化分解し、照射された部分はポリシランが分解して低分子量化したポリシラン部分やシロキサン部分が生成し、溶媒に対する溶解性が発現し、また電解重合条件において更に酸化分解が生じるなどのことにより電場下において更に溶解性が促進されることを見出しう、上記の方法によって容易にポリチオフェン等の導電性ポリマーによる描画が可能となることを知見し、本発明をなすに至った。

【0008】従って、本発明は、(1)導電性基板上に導電性ポリマーの所用パターンが形成されていると共に、このパターンの空隙部分を埋めて形成する導電性ポリシラン

基板、及び、(2)導電性基板上有機ポリシラン皮膜を形成した後、パターンマスクを通して放射線を上記ポリシラン皮膜に照射し、このポリシラン皮膜の放射線照射部分を分解すると共に、この分解部分を溶解可能な溶媒を含み、かつ電解重合により導電性ポリマーを形成可能なモノマー又はオリゴマーを溶解した電解重合液中に上記導電性基板を浸漬し、この基板を作用極として電解重合することにより、上記分解部分を電解重合液中に溶解させると共に、この溶解部分に導電性ポリマー皮膜を析出させることを特徴とする導電性ポリマーのパターン基板の製造方法を提供する。

【0009】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明の導電性ポリマーのパターン基板の製造方法は、まず、導電性基板上に有機ポリシラン皮膜を形成する。

【0010】この場合、導電性基板は電解重合における作用極として十分な導電性を示す材料であり、作用雰囲気における耐性があればいかなる材料であってもよいが、好ましくは白金、銅、アルミニウム等の金属板や箔、白金、金等を蒸着したガラス板、透明ガラス電極 (ITOガラス板) などが挙げられ、特にITO処理されたガラス基板あるいは銅、アルミニウム等の金属箔が好適である。

【0011】一方、基板上に塗布される有機ポリシランは既に知られている溶媒可溶性の有機ポリシランであればいかなるポリシランも使用できるが、光酸化性に優れた例えばアルキルアリールポリシランが好ましい。こ

にアルキル基としてはメチル基、エチル基等の炭素数1～8のもの、アリール基としてはフェニル基、クミル基等の炭素数6～14のものが好適な置換基である。有機ポリシランの分子量は良好な成膜性が得られれば特に限定されるものではないが、通常1000から100万程度の重量平均分子量を有する有機ポリシランが適用できる。

【0012】上記有機ポリシランの皮膜を形成させる方法としては、有機ポリシランをテトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の有機溶媒に溶解させ、基板上にスピンドルコーターによって塗布あるいは流し塗り等によって基板に均質に塗布させ、次いで乾燥する方法が好適に採用される。

【0013】なお、上記ポリシラン溶液には、必要により更に光酸化を促進する触媒としてオニウム塩或いは塩素含有有機化合物を添加することを妨げない。

【0014】塗布量はバターンの目的によって異なりますが、通常0.5～5mlに付着させればよい。付着量の調整は使用する有機ポリシランの性質によって異なるが、溶液濃度によって調整することができる。例えば、有機ポリシランとして分子量1万程度のメチルフェニルポリシランを使用する場合においては、トルエンを溶媒として5～20重量%濃度で塗布することが好ましい。

【0015】次に、本発明においては、上記ポリシラン皮膜にバターンマスクを通して放射線を照射する。ここで、照射する放射線としては有機ポリシランの極大吸収付近の波長を有する紫外線が好適に用いられる。また、本発明においては、有機ポリシランの光酸化性を有效地に利用するため、照射雰囲気としては大気中であることが好ましい。バターン化に当たってはバターンマスクとして通常の写真印刷されたホトマスクを用いることができる。なお、放射線の照射量は有機ポリシランの性質、膜厚などによってきまるものであり、一義的に決めることはできない。

【0016】この放射線の照射により、照射部分のポリシランが分解し、非照射部分は元のポリシランのまま残る。従って、放射線照射により、使用したバターンマスク形状、即ち、バターンマスクの放射線透過部分に対応する部分のみが分解する。

【0017】本発明は、このような放射線照射したポリシラン膜が形成された導電性基板を電解重合液中に浸漬し、この基板を作用極として電解重合を行なう。

【0018】この場合、この電解重合液は、上記分解部分を溶解し、かつ最初のポリシラン部分を溶解しない溶媒を含み、所望する導電性ポリマーを電解重合可能なモノマー又はオリゴマーを溶解してなるものである。この分解部分を溶解し、最初のポリシラン部分を溶解しない溶媒としては、かかる性状を有するものであればいずれのものも使用することができるが、分極のパラメーター

(水を1とする)が0.3以上、好ましくは0.3～0.8、より好ましくは0.35～0.65の溶媒が好ましく、具体的には、炭酸プロピレンのような炭酸アルキル、エチルアルコール、イソブロヒルアルコール、n-ブチルアルコールのようなアルコール類、アセトン、アセトニトリル等が好適に用いられ、特に炭酸プロピレンが好ましい。これらの溶媒はその1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができ、また上記電解重合液の溶媒はかかる溶媒のみによって構成することが好ましいが、必要によりこれらの溶媒に上記分解部分及び最初のポリシラン部分のいずれをも溶解しない溶媒を本発明の効果を妨げない範囲で混合使用することもできる。

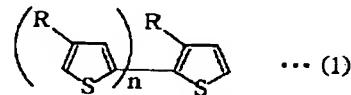
【0019】一方、上記モノマー又はオリゴマーとしては、所望の導電性ポリマーを電解重合し得るものであればいずれのものをも使用することができ、例えばポリチオフェン、ポリビロール、ポリバラフェニレン、ポリアーナーリング等合成可能なモノマー又はオリゴマーを挙げることができる。

【0020】これらのうち、特にポリチオフェンの光電子特性から導電性材料、エレクトロクロミック料として有用であり、本発明によればポリチオフェンの微細な回路描画が可能となるため、その高い導電性から、集積回路の配線、あるいは液晶素子の駆動回路やFETへの応用、エレクトロクロミック特性から表示素子への応用等種々の応用が可能となり、従って本発明はポリチオフェンの微細バターンを形成する場合に有効に採用される。

【0021】ここで、ポリチオフェンを電解重合により得るためのモノマー又はオリゴマーとしては、下記式(1)で示される化合物を使用することが好ましい。

【0022】

【化3】



(式中、Rは水素原子又は炭素数1～12の一価炭化水素基を示し、n=0～3である。)

【0023】この場合、Rの選択は電解重合条件にも因るが、重合されたポリチオフェンの導電性を左右するものであり、導電率の高い膜を目的とする場合にはR=Hが好ましい。また、後加工を目的とする場合には有機溶媒に対する溶解性が得られるC_mH_{2m+1}(m=1～2)で表されるアルキル基を有するチオフェン化合物、特にm=4～12を有するチオフェン化合物が好ましい。

【0024】また、nはn=0～3であるが、有機ポリシランがメチルフェニルポリシランの場合には電子線照射された有機ポリシランの電場分解性との相乗性からn=1であることが好ましい。

【0025】電解重合液は、上記モノマー又はオリゴマーに加えて電解質が配合される。電解質としては、LiClO₄、LiBF₄、(C₂H₅)₄NClO₄、(C₂H₅)₄NBF₄など、通常電解質として用いられている化合物が好適に使用できる。

【0026】なお、上記モノマー又はオリゴマーの濃度は、適宜選定されるが、0.05～1モル／l、特に0.1～0.5モル／lであることが好ましく、また電解質の濃度も制限されないが、0.05～0.3モル／l、特に0.1～0.2モル／lであることが好ましい。

【0027】電解重合は、常法によって行なうことができ、上記基板を作用極として、対極との間に電圧を印加することによって行なうことができる。この場合、対極としては白金板等を用いることができる。なお、作用電極の選択は目的に応じて自由に選択できるが、表示素子等に用いる場合にはITOガラス板を好適に用いることができる。

【0028】電圧は原料モノマー又はオリゴマーの酸化電位によって適正な範囲が設定されるが、通常0.5～3V、特に1～2Vとすることが好ましく、導電性ポリマーにおいて電圧を印加し、所定の電圧を設定し、導電性ポリマー膜を得ることができる。なお、重合温度は通常室温付近の温度で十分である。

【0029】而して、本発明においては、上述した電解重合時に、上記マスクパターンのパターン形状（放射線透過部形状）に対応した分解部分が上記電解重合液中に溶出していくと共に、この分解部分の溶解でこの溶解部分において導電性基板が露呈するようになり、この溶解部分が導電性となるので、この溶解部分に導電性ポリマーが析出、堆積し、上記マスクパターンのパターン形状に対応した導電性ポリマーのパターンが形成される。

【0030】従って、得られた導電性ポリマーのパターン基板は、図1及び図2に示すように、導電性基板1上に上記マスクパターンのパターン形状と同形状を有する導電性ポリマー2のパターンが形成されていると共に、このパターン間の空隙部分を埋めて有機ポリシラン皮膜3が形成されたものである。

【0031】この導電性ポリマーのパターン基板は、導電材料として或いは発光素子として使用することができる。この場合、上記導電性ポリマーのパターンを接着性に優れた樹脂材料と接着し、導電性ポリマーのパターンを樹脂材料に転写することにより、導電性パターンを樹脂上に形成することができ、微細な回路用素子として使用が可能となる。また、導電性基板がアルミニウム等の金属の場合、これを酸等で溶解除去することで導電性ポリマーパターンとポリシランとからなるフィルムを得ることができる。

【0032】更に、例えば導電性ポリマーがポリチオフェンの場合、バターン化ポリチオフェンを脱ドープすることによりエレクトロクロミック特性を示すので、残存の有機ポリシラン膜を更に光酸化し、水溶性色素に因る着色化等を行なえばカラフルな表示用素子を形成することが可能となる。なお、この光酸化は上述した光酸化と同様にして行なうことができ、その着色化も水溶性カチオン染料を用いて公知の方法により行なうことができる。

【発明の効果】本発明の導電性ポリマーのバターン基板は、導電回路、光情報素子など、導電性材料、エレクトロクロミック材料等として有効に用いられ、本発明の製造方法によれば、かかるバターン基板を簡単にかつ確実に形成し得る。

【実施例】以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例によって制限されるものではない。

【0035】【実施例1】重量平均分子量12,000のメチルフェニルポリシランのテトラヒドロフラン15%溶液を10mm×10mm角のITO処理されたガラス基板下60℃にて、

2μmの膜を形成させたこの基板にガラス製ハーメンマスク(10μm～10μm)を密着させ、400Wの高圧水銀燈を上部に設置したボックス内に入れ、水銀燈から20cm離し、5分間照射した。

【0036】次に、ポリシラン膜を付着させたITOガラス基板を作用電極とし、対電極には白金電極を配置し、0.5モル／lのジチオフェンと0.1モル／lの(C₂H₅)₄NBF₄を溶解させた炭酸プロピレン50mlを電解液として、1.2Vの電圧を印加し、2分間電解重合を行なった。

【0037】顕微鏡観察の結果、バターンマスクに従った10μmのポリチオフェン堆積パターンが形成されていることが確認できた。

【0038】また、FT-IR観察から、電解重合部分にはSi-Oの吸収は見られず、ポリチオフェンのみから形成されていた。

【0039】【実施例2】実施例1に従って作成した導電性基板に図2に示すバターンマスクを使用する以外は同様な操作を行ない、ジチオフェンの重合を行なった。

【0040】このポリチオフェンのバターン基板のポリチオフェン部分は青色であるが、電解重合槽中で電圧を0Vにし脱ドープすると赤色となった。この挙動は電解液中において電圧を0V～1.2Vに変化させることにより色相の変化が見られた。

【0041】得られたポリチオフェンバターン基板に対し再度同様な紫外線照射を行なった。

【0042】この基板をローダミンB 0.05g、アセ

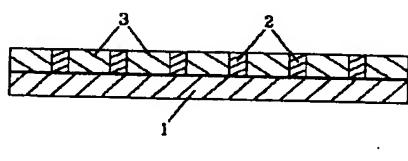
トニトリル5g、水50gからなるカチオン染料液に5分間浸漬し風乾した。有機ポリシラン膜に相当する部分は赤色に染色された。

【0043】この有機ポリシランに由来する部分を赤色に染色したパターン導電性基板を1,2-エタンジオール溶媒、(C₂H₅)₂NBF₄電解質中で電圧変化させることにより色相の変化が鮮明に観察された。

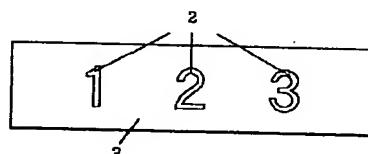
【図面の簡単な説明】

*

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.CI.⁶

H01B 13/00
H01L 21/3205
H05K 3/24

識別記号

503

F I

H01B 13/00 503 D
H05K 3/24 Z
H01L 21/88 M
B

(58) 調査した分野(Int.CI.⁶, DB名)

H01B 5/14
C08G 77/60
G02B 5/20 101
G02F 1/1335 505
G09F 9/30
H01B 13/00 503
H01L 21/3205
H05K 3/24

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.